

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-313079

(43) 公開日 平成6年(1994)11月8日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 23/10 | L C Q | 7107-4 J | | |
| | L C G | 7107-4 J | | |
| | L C V | 7107-4 J | | |
| | L Q S | 9286-4 J | | |
| 77/12 | L Q W | 9286-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-283984

(22) 出願日 平成5年(1993)10月18日

(31) 優先権主張番号 特願平5-67521

(32) 優先日 平5(1993)3月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 上田 安宏

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 千田 英一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 高井 好嗣

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 ポリプロピレン系樹脂、芳香環含有ポリエーテルエステルアミド、ポリアミド樹脂および変性低分子量ポリプロピレンからなる樹脂組成物。

【効果】 成形用材料として、優れた永久帯電防止性、機械的特性および耐熱性を併せ有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン系樹脂 (A) 55～90重量%、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200～5,000のポリアミド (b1) と数平均分子量300～5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 (b2) から誘導される芳香環含有ポリエーテルエステルアミド (B) 5～40重量%、ポリアミド樹脂 (C) 3～20重量%および下記 (D1)～(D3) から選ばれる一種以上の変性低分子量ポリプロピレン (D) 1～20重量%からなる樹脂組成物。

(D1) ; 数平均分子量800～25,000であり、酸価5～150の変性低分子量ポリプロピレン。

(D2) ; 数平均分子量800～25,000であり、水酸基価5～150の変性低分子量ポリプロピレン。

(D3) ; (D1) の一部または全部がポリオキシアルキレン化合物でエステル化されている数平均分子量1,000～28,000の変性低分子量ポリプロピレン。

【請求項2】 (b2) の数平均分子量が、1,600～3,000である請求項1記載の樹脂組成物

【請求項3】 (b2) が、ビスフェノール類のエチレンオキシド付加物である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 少量の (A)、(B)、(C) ならびに (D)、または、(B)、(C) ならびに (D) からなるマスターバッチを経由してなる請求項1～3のいずれか記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、永久帯電防止性、機械的強度および耐熱性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリプロピレンに永久帯電防止性を付与する方法として、(1) ポリプロピレンにポリエーテルエステルアミドを添加する方法が提案されている (特公平4-5691号公報等)。しかしながら、この方法はポリプロピレンとポリエーテルエステルアミドとの相溶性が悪いために、相分離を起こし樹脂強度が低下する問題があった。また、ポリエーテル成分にポリオキシアルキレングリコール例えば、ポリエチレングリコール等を使用しているため耐熱性が低く、高温での成形に問題があった。さらに、ポリプロピレンが結晶性樹脂であるために、成形時、成形物表面が優先的にポリプロピレン相となり、ポリエーテルエステルアミドが表面に出にくいため、実質的な帯電防止性を付与するためには、多量のポリエーテルエステルアミドを添加する必要があった。これを改良するため、(2) ポリプロピレンとポリエーテルエステルアミドとの相溶性を良くする目的で、変性ポリオレフィンを併用する方法が提案されている (特開平1-163234号公報、特開平3-290

464号公報等)。この方法では、高分子量の変性ポリオレフィンを併用することによって、相分離の問題は解消されているが、依然として高温での成形の問題や、結晶性のポリプロピレン成型物表面にポリエーテルエステルアミドが出にくい問題は解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このため、永久帯電防止性を有し、かつ機械的強度および耐熱性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物が強く要望されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリプロピレン系樹脂と芳香環含有ポリエーテルエステルアミドの混合物に、ポリアミド樹脂と変性低分子量ポリプロピレンを添加することにより、ポリエーテルエステルアミドが成形物表面に出易くなり、少量のポリエーテルエステルアミドの添加で永久帯電防止性を有し、かつ機械的強度や耐熱性にも優れたポリプロピレン系樹脂組成物が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、ポリプロピレン系樹脂 (A) 55～90重量%、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200～5,000のポリアミド (b1) と数平均分子量300～5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 (b2) から誘導される芳香環含有ポリエーテルエステルアミド (B) 5～40重量%、ポリアミド樹脂 (C) 3～20重量%および下記 (D1)～(D3) から選ばれる一種以上の変性低分子量ポリプロピレン (D) 1～20重量%からなる樹脂組成物である。

(D1) ; 数平均分子量800～25,000であり、酸価5～150の変性低分子量ポリプロピレン。

(D2) ; 数平均分子量800～25,000であり、水酸基価5～150の変性低分子量ポリプロピレン。

(D3) ; (D1) の一部または全部がポリオキシアルキレン化合物でエステル化されている数平均分子量1,000～28,000の変性低分子量ポリプロピレン。

【0006】 本発明においてポリプロピレン系樹脂 (A) としては、プロピレン単独重合体およびプロピレンと他の α -オレフィン一種以上との共重合体 (ランダムまたはブロック) が挙げられる。他の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンが挙げられる。(A) のメルトフローレート (MFR) は通常0.5～150、好ましくは1～100である。メルトフローレートは、JIS K6758 (温度230℃、荷重2.16kgf) に準じて測定することができる。(A) の結晶化度は通常25%以上、好ましくは30%以上である。結晶化度は、X線回折、赤外吸収スペクトル分析等の方法によって測定することができる。

【0007】本発明の樹脂組成物中の(A)の量は、通常55~90重量%、好ましくは60~85重量%である。(A)の量が55重量%未満では樹脂組成物の機械的強度が劣り、90重量%を超えると帯電防止性が低下する。

【0008】本発明において芳香環含有ポリエーテルエステルアミド(B)を構成する両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(b1)は、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体もしくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体であり、(1)のラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。(2)のアミノカルボン酸としては、ω-アミノカブロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノベルゴン酸、ω-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。(3)のジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等が挙げられ、またジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。上記アミド形成性モノマーとして例示したものは二種以上使用してもよい。これらのうち好ましいものは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸、およびアジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいものは、カプロラクタムである。

【0009】(b1)は、炭素数4~20のジカルボン酸成分を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。炭素数4~20のジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩が挙げられ、これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

【0010】上記(b1)の数平均分子量は、200~5,000、好ましくは500~3,000である。

(b1)の数平均分子量が200未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0011】(B)を構成するもう一方の成分であるビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物(b2)のビスフェノール類としては、ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタンなどが挙げられ、これらのうち特に好ましいものはビスフェノールAである。また(b2)のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-もしくは1,4-ブチレンオキシドおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレンオキシドである。

【0012】上記(b2)の数平均分子量は、通常300~5,000、好ましくは1,000~3,000、特に好ましくは1,600~3,000である。数平均分子量が300未満では帯電防止性が不十分となり、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0013】(B)中の(b2)の量は、前記(b1)と(b2)の合計重量に基づいて通常20~80重量%、好ましくは25~75重量%の範囲である。(b2)の量が20重量%未満では(B)の帯電防止性が劣り、80重量%を超えると(B)自体の耐熱性が低下するために好ましくない。

【0014】(B)の製法は特に限定されないが、例えば下記製法①または製法②を例示することができる。

製法①：アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸を反応させて(b1)を形成せしめ、これに(b2)を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法。

製法②：アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸と(b2)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として(b1)を生成させ、その後減圧下で(b1)と(b2)との重合反応を行う方法。

【0015】また、上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒、テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒、酢酸亜鉛などの酢酸金属塩系触媒などが挙げられる。これらの使用量は、(b1)と(b2)の合計重量に対して通常0.1~5重量%である。

【0016】(B)の相対粘度(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)は特に制限はないが、通常0.5~4.0、好ましくは0.6~3.0である。相対粘度が0.5未満では耐熱性が悪く、4.0を超えると成形性が低下することがある。

【0017】本発明の樹脂組成物中の(B)の量は、通常5~40重量%、好ましくは5~30重量%である。5重量%未満では帯電防止性が不十分であり、40重量%を超えると機械的強度が低下する。

【0018】本発明においてポリアミド樹脂(C)としては、(1)ラクタムの開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重合体もしくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重合体が挙げられる。具体的な例としては、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46などが挙げられる。また、ナイロン6/66、ナイロン6/10、ナイロン6/12、ナイロン6/66/12などの共重合ポリアミド類も使用できる。更には、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とメタキシレンジアミンまたは脂肪族ジアミンから得られる芳香族含有ポリアミド類を挙げることができる。これらのうち特に好ましいものはナイロン66、ナイロン6およびナイロン12である。

【0019】(C)の相対粘度(97%硫酸、濃度1g/100ml、30℃)は通常0.8~5、好ましくは1~4である。0.8未満では耐熱性が悪く、5を超えると成形性が低下することがある。

【0020】本発明の樹脂組成物中の(C)の量は、通常3~20重量%、好ましくは3~15重量%である。(C)の量が3重量%未満では帯電防止性が不十分となり、20重量%を超えると機械的強度が低下する。

【0021】本発明における変性低分子量ポリオレフィン(D)は、下記(D1)~(D3)から選ばれる少なくとも一種である。

(D1)：数平均分子量800~25,000であり、酸価5~150の変性低分子量ポリプロピレン。

(D2)：数平均分子量800~25,000であり、水酸基価5~150の変性低分子量ポリプロピレン。

(D3)：(D1)の一部または全部がポリオキシアルキレン化合物でエステル化されている数平均分子量1,000~28,000の変性低分子量ポリプロピレン。

【0022】該(D1)は、重合法または高分子量ポリプロピレンの熱減成法によって得られる数平均分子量700~20,000の低分子量ポリオレフィンに α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその無水物を必要により有機パーオキシサドの存在下、溶液法または熔融法のいずれかの方法で反応させて変性することによって得ることができる。変性のしやすさから、熱減成法によって得られる低分子量ポリプロピレンが好ましい。熱減成法による低分子量ポリプロピレンは、例えば特開平3-62804号公報記載の方法に準じて得ることができる。

【0023】また、変性に使用する α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその無水物としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イ

タコン酸および無水シトラコン酸等が挙げられる。これらのうち好ましいものは(無水)マレイン酸である。変性時に使用するこれらの量は、低分子量ポリプロピレンの重量に基づき通常1~25重量%、好ましくは3~20重量%である。上記の方法によって得られる(D1)の数平均分子量は、通常800~25,000、好ましくは1,000~20,000である。数平均分子量が800未満では耐熱性が悪く、25,000を超えると相溶化剤としての効果が乏しくなり、樹脂組成物の機械特性が低下する。また(D1)の酸価は、通常5~150、好ましくは10~100である。酸価が5未満では相溶化剤としての効果が乏しく、150を超えると色相が悪化するため、樹脂組成物の着色の原因となる。

【0024】該(D2)は、上記(D1)を、アルカノールアミン等で2次変性することによって得ることができる。アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミンおよびジイソプロパノールアミン等が挙げられる。これらのうち特に好ましいものはモノエタノールアミンである。(D1)の水酸基価は、5~150、好ましくは10~100である。

【0025】該(D3)は、前記(D1)の(無水)カルボン酸単位の一部または全部をポリオキシアルキレン化合物でエステル化することによって得ることができる。エステル化に用いるポリオキシアルキレン化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのような両末端に水酸基を有する化合物、上記水酸基をアミノ基またはエポキシ基に置き換えた化合物等が挙げられる。更に、アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等)、フェノール類(フェノール、アルキルフェノール、ナフトール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール等)等の活性水素を有する化合物にアルキレンオキシサドが付加し、基本的に片末端に水酸基を有するポリアルキレン化合物等が挙げられる。これらポリオキシアルキレン化合物の分子量は、通常300~5,000である。エステル化率についてはとくに限定はないが、(D1)の(無水)カルボン酸単位の10~100モル%がエステル化されていることが好ましい。(D3)の数平均分子量は、通常1,000~28,000、好ましくは1,200~25,000である。数平均分子量が1,000未満では耐熱性が低下し、28,000を超えると相溶化剤としての効果が乏しくなる。

【0026】上記で例示した変性低分子量ポリプロピレン(D1)~(D3)は二種以上を併用しても良い。なお分子中にカルボキシル基、水酸基およびポリオキシアルキレン基を全て有する変性低分子量ポリプロピレンを使用しても良い。

【0027】本発明の樹脂組成物中の(D)の量は、通

常1~20重量%、好ましくは3~15重量%である。

(D)の量が1重量%未満では相溶化効果が小さくなり樹脂組成物の相分離が起こり易く、20重量%を超えると機械的強度が低下する。

【0028】また、本発明の樹脂組成物中に、帯電防止性を更に向上させる目的で、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩(E)を含有させてもよい。該(E)としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどを挙げることができる。これらのうち好ましいものは塩化ナトリウムおよび塩化カリウムである。

【0029】(E)の使用量は、(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に対して通常0.01~3重量%、好ましくは0.05~2重量%である。0.01重量%未満では効果が発現せず、3重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねることが好ましくない。

【0030】(E)を添加する方法については特に限定はないが、組成物中への効果的な分散のさせ易さから、ポリエーテルエステルアミド(B)中に予め分散させておくことが好ましい。(B)中へ(E)を分散させる場合、(B)の重合時に(E)を予め添加し分散させておく方法が特に好ましい。

【0031】本発明の樹脂組成物に非イオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性の界面活性剤(F)を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットおよびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩類などが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面

活性剤などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類である。

【0032】(F)の使用量は、(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に対して通常0.1~5重量%、好ましくは0.4~3重量%である。5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねたり、樹脂物性が阻害されたりするので好ましくない。

【0033】(F)を添加する方法についても特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、(A)中または(B)中に予め分散させておくことが好ましい。

【0034】本発明の樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて上記成分を混練することによって得ることができる。混合機としては例えば押し出し機、ブラベンダー、ニーダーおよびパンバリーミキサーなどが挙げられる。

【0035】混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、①(A)~(D)を一括でブレンドし混練する方法、②少量の(A)と、(B)~(D)をブレンド、混練した後、残りの(A)を混練する方法、③(B)~(D)を予めブレンド、混練した後、(A)を混練する方法等が挙げられる。上記②および③の方法はマスターバッチまたはマスターベレットと呼ばれる方法である。これらのうちでは、分散性が良く、永久帯電防止性と機械的強度に優れた樹脂が得られる点で②の方法が特に好ましい。

【0036】マスターバッチを経由して本発明の組成物を得る方法としては、例えば、(A)0~50重量部、好ましくは5~20重量部と、(B)5~40重量部、(C)3~20重量部および(D)1~20重量部とをブレンド、混練しマスターバッチとなし、このマスターバッチとさらに(A)とをブレンド、混練し、本発明の組成物を得る方法が挙げられる。この方法は特に、大量の(A)中に少量の(B)~(D)を均一に分散させることが出来るの利点があり、本発明の樹脂組成物の製法として特に好ましい。

【0037】また本発明の樹脂組成物には種々の用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲で公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、顔料、染料、充填剤、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形した後、下

記の試験法に基づいて諸物性を測定した。

(1) 衝撃強度 : ASTM D256 (ノッチ付、3.2mm厚) に準拠。

(2) 曲げ弾性率 : ASTM D790 に準拠。

(3) 表面固有抵抗値 : 射出成形した厚さ3mmの円盤状試験片を用い、超絶縁計 (アドバンテスト製) により20℃、湿度50%RH雰囲気下で測定した。

(4) 相溶性 : 成形品を折り曲げ、その破断面を観察することによって評価した。

評価基準 ○: 良好、×: 相溶性悪く層状剥離

(5) 熱減量開始温度: 空气中TGDTAによって測定した。

[0039] [芳香環含有ポリエーテルエステルアミド(B)の製造]

製造例1

3-スチレンス製オートクレープに、ε-カプロラクタム112部、数平均分子量1,000のビスフェノールAエチレンオキシド付加物105部、アジピン酸15部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤 チバガイキー社製)0.3部、酢酸ジルコニル0.5部および水7部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下1.5時間加熱攪拌し均質溶液とした後、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で3.5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度(η_{sp}/C 、m-クレゾール溶液、25℃、C=0.5重量%、以下同様)は1.80であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-1]と略記する。

[0040] 製造例2

3-スチレンス製オートクレープに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部および水7部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価100のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキシド付加物225部、酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例1と同様な操作を行い、ポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.10であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-2]と略記する。

[0041] [比較のポリエーテルエステルアミドの製造]

製造例3

3-スチレンス製オートクレープに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス

1010」0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール175部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例1と同様な操作を行い、ポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.30であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-3]と略記する。

[0042] [変性低分子量ポリオレフィンの製造]

製造例4

熱減成して得られた数平均分子量12,000、密度0.89の低分子量ポリプロピレン95部と無水マレイン酸5部を窒素気流下180℃で溶解し、ついでこれにジクミルパーオキシド1.5部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行った後、溶剤を留去して酸変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの酸価は25.7、数平均分子量は15,000であった。この変性物を以下[D-1]と略記する。

[0043] 製造例5

製造例4で得られた酸変性低分子量ポリプロピレン95部をキシレン100部に窒素気流下120℃で溶解し、ついでこれにモノエタノールアミン5部を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行った後、溶剤および未反応のモノエタノールアミンを留去して水酸基を有する変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの水酸基価は25.2であり、数平均分子量は16,000であった。この変性物を以下[D-2]と略記する。

[0044] 製造例6

製造例4で得られた酸変性低分子量ポリプロピレン95部とラウリルアルコールのエチレンオキシド24モル付加物50部を窒素気流下180℃で溶解し、ついで10mmHgの減圧下で5時間エステル化反応を行って、ポリオキシアルキレン変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの水酸基価は0.5であり、数平均分子量は18,000であった。またNMRによる分析から、エステル化反応が定量的に行えていることを確認した。この変性物を以下[D-3]と略記する。

[0045] 製造例7

表1に示す割合の(A)~(D)をヘンシェルミキサーにて3分間ブレンドした後、ペント付き2軸押出機にて、240℃、30rpm、滞留時間5分の条件で溶融混練しマスターバッチ(M-1)~(M-4)を得た。

[0046]

[表1]

| () 内の数値は組成物中の各成分の割合 (%) | | | | |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| マスターバッチ | (A) | (B) | (C) | (D) |
| | ポリプロピレン | ポリエーテル | ポリアミド | 変性低分子量 |
| | 系樹脂 | エステルアミド | 樹脂 | ポリプロピレン |
| (M-1) | - | [B-1] (40) | [C-1] (40) | [D-1] (20) |
| (M-2) | [A-1] (10) | [B-1] (54) | [C-1] (18) | [D-2] (18) |
| (M-3) | [A-1] (10) | [B-2] (54) | [C-1] (18) | [D-2] (18) |
| (M-4) | [A-1] (50) | [B-2] (20) | [C-1] (20) | [D-3] (10) |

(注)

[A-1] : 宇部興産(株)製「UBEポリプロ」
609H][C-1] : 宇部興産(株)製「UBEナイロン6
1013B」

【0047】実施例1~4

製造例7で得たマスターバッチ(M-1)~(M-4)*

20*とポリプロピレン系樹脂[A-1]を製造例7と同様の
条件でブレンド、混練し、本発明の組成物を得た。該マ
スターバッチを経由した本発明の組成物中の(A)~
(E)各成分の最終割合を表2に示した。

【0048】

【表2】

| | 数値はマスターバッチを経由した樹脂 組成物中の各成分の最終割合 (%) | | | | | |
|------|--|-----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | (A) | (B) | (C) | (D) | (E) | |
| | ポリプロピレン系樹脂 | ポリエーテル | ポリアミド | 変性低分子量 | 金属塩 | |
| 実施例1 | (M-1) | [A-1] (25) | [B-1] (75) | [C-1] (10) | [D-1] (5) | - |
| 実施例2 | (M-2) | [A-1] (27.7) | [B-1] (75) | [C-1] (15) | [D-2] (5) | [E-1] (0.5) |
| 実施例3 | (M-3) | [A-1] (27.7) | [B-2] (75) | [C-1] (15) | [D-2] (5) | [E-2] (0.5) |
| 実施例4 | (M-4) | [A-1] (50) | [B-2] (75) | [C-1] (10) | [D-3] (10) | - |

(注)

[E-1] : 塩化ナトリウム(2軸押出機混練時に添加)

[E-2] : 塩化カリウム(ポリエーテルエステルアミド
製造時に添加)*1) : 金属塩(E)の割合は(A)~(D)の合計
重量に対する割合

【0049】実施例5~11、比較例1~6

表3に示す(A)~(E)もしくは(A)~(D)を、
製造例7と同様の条件でブレンド、混練し本発明の組成
物および比較の組成物を得た。

【0050】

【表3】

| 13 | | | | | 14 | |
|--|---------------|---------|---------------|-------|-------|--|
| 数値はマスターバッチを經由した樹脂 組成物中の各成分の最終割合 (%) | | | | | | |
| | | | | | *2) | |
| (A) | (B) | (C) | (D) | (E) | | |
| ポリプロピレン系樹脂 | ポリエーテルエステルアミド | ポリイミド樹脂 | 変性低分子量ポリブタジエン | 金属塩 | | |
| 実施例5 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | [D-1] | [E-3] | |
| | (65) | (20) | (10) | (5) | | |
| 実施例6 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | [D-1] | - | |
| | (75) | (15) | (5) | (5) | | |
| 実施例7 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | [D-2] | [E-1] | |
| | (75) | (15) | (5) | (5) | (0.5) | |
| 実施例8 | [A-1] | [B-2] | [C-1] | [D-2] | [E-2] | |
| | (75) | (15) | (5) | (5) | (0.5) | |
| 実施例9 | [A-1] | [B-2] | [C-1] | [D-3] | - | |
| | (70) | (15) | (10) | (5) | | |
| 実施例10 | [A-1] | [B-2] | [C-1] | [D-3] | [E-2] | |
| | (75) | (10) | (10) | (5) | (0.5) | |
| 実施例11 | [A-2] | [B-2] | [C-2] | [D-2] | [E-2] | |
| | (70) | (15) | (10) | (5) | (0.5) | |
| 比較例1 | [A-1] | [B-1] | - | - | - | |
| | (97) | (3) | | | | |
| 比較例2 | [A-1] | [B-3] | - | - | - | |
| | (70) | (30) | | | | |
| 比較例3 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | - | - | |
| | (75) | (15) | (10) | | | |
| 比較例4 | [A-2] | [B-2] | - | [D-2] | [E-2] | |
| | (90) | (7) | | (3) | (0.5) | |
| 比較例5 | [A-2] | - | [C-2] | [D-2] | - | |
| | (65) | | (30) | (5) | | |
| 比較例6 | [A-1] | [B-3] | [C-1] | [D-1] | - | |
| | (75) | (10) | (10) | (5) | | |

(注)

[A-2] : 宇部興産(株)製「UBEポリプロ 385」

[C-2] : 宇部興産(株)製「UBEナイロン66 2020B」

[E-1] : 塩化ナトリウム(2軸押出機混練時に添加)

[E-2] : 塩化カリウム(ポリエーテルエステルアミド製造時に添加)

[E-3] : 塩化カリウム(2軸押出機混練時に添加)

*2) : 金属塩(E)の割合は(A)~(D)の合計重量に対する割合

[0051] 性能試験

実施例1~11の本発明の組成物および比較例1~6の

比較の組成物を射出成形機を用い、シリンダー温度240℃、金型温度60℃で成形して試験片を作成し、樹脂物性および帯電防止性を評価した。その結果を表4に示す。なお、帯電防止性の評価は、試験片を下記に示す処理およびコンディショニングを行い表面固有抵抗値を測定することによって行った。

(a) 成形後、試験片をそのまま20℃、湿度50%RH雰囲気下に24時間放置。

(b) 成形後、試験片を洗剤(マムレモン;ライオン(株)製)水溶液で洗浄処理し、次いでイオン交換水で充分洗ったのち、表面の水分を乾燥除去してから20℃、湿度50%RH雰囲気下に24時間放置。

[0052]

[表4]

| | 物性評価 | | | | | |
|-------|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----|-----|
| | 衝撃強度 | 曲げ弾性率 | 表面固有抵抗値 | | 相溶性 | 熱減量 |
| | | | 水洗未処理 | 水洗処理 | | 開始 |
| | | | | | | 温度 |
| | kg・f/cm/cm | kg・f/cm ² | Ω | Ω | | ℃ |
| 実施例 1 | 14 | 13,000 | 3×10 ¹¹ | 3×10 ¹¹ | ○ | 275 |
| 実施例 2 | 14 | 13,500 | 3×10 ¹⁰ | 4×10 ¹⁰ | ○ | 270 |
| 実施例 3 | 14 | 13,000 | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | ○ | 280 |
| 実施例 4 | 14 | 13,500 | 2×10 ¹¹ | 2×10 ¹¹ | ○ | 280 |
| 実施例 5 | 16 | 13,000 | 3×10 ¹¹ | 3×10 ¹¹ | ○ | 270 |
| 実施例 6 | 13 | 12,000 | 2×10 ¹¹ | 2×10 ¹¹ | ○ | 280 |
| 実施例 7 | 13 | 13,000 | 7×10 ¹⁰ | 6×10 ¹⁰ | ○ | 270 |
| 実施例 8 | 14 | 13,500 | 5×10 ¹⁰ | 5×10 ¹⁰ | ○ | 275 |
| 実施例 9 | 17 | 13,500 | 1×10 ¹¹ | 1×10 ¹¹ | ○ | 280 |
| 実施例10 | 14 | 13,000 | 2×10 ¹¹ | 2×10 ¹¹ | ○ | 280 |
| 実施例11 | 16 | 11,000 | 4×10 ¹¹ | 3×10 ¹¹ | ○ | 275 |
| 比較例 1 | 10 | 11,500 | 1×10 ¹⁵ | 1×10 ¹⁵ | × | 265 |
| 比較例 2 | 8 | 9,000 | 2×10 ¹⁵ | 1×10 ¹⁵ | × | 250 |
| 比較例 3 | 10 | 10,000 | 4×10 ¹¹ | 5×10 ¹¹ | × | 270 |
| 比較例 4 | 3 | 10,500 | 8×10 ¹⁵ | 9×10 ¹⁵ | ○ | 265 |
| 比較例 5 | 4 | 11,000 | 3×10 ¹⁵ | 2×10 ¹⁵ | ○ | 270 |
| 比較例 6 | 13 | 13,500 | 1×10 ¹¹ | 1×10 ¹¹ | ○ | 250 |

【0053】表4から明らかなように本発明の組成物は、比較例1、2、4および5に比較し永久帯電防止性に優れ、比較例1～3に比較し機械的特性に優れ、比較例2および6に比較し耐熱性に優れている。すなわち、従来達し得なかった優れた永久帯電防止性と機械的特性と耐熱性を有するポリプロピレン系樹脂組成物である。また、特にマスターバッチを経由してなる組成物（実施例1～4）は、それに対応するマスターバッチを経由しない組成物の性能より優れていたり、ポリエーテルエステルアミドや金属塩の添加量を減らしても同等の永久帯

電防止性を有している。これは、少量成分が均一に分散し性能発現に寄与していることを示している。

【0054】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、従来の技術では達し得なかった優れた永久帯電防止性、機械的特性および耐熱性をバランスよく有する。上記効果を奏することから、本発明の樹脂組成物は、家電・OA機器用のハウジング製品、各種プラスチック容器および自動車部品等の帯電防止性を必要とする各種成形材料として極めて有用である。